

Poly(meta-phenylene isophthalamide) molding compositions

Patent Number: ☐ [US4243574](#)
Publication date: 1981-01-06
Inventor(s): MANWILLER CARL H
Applicant(s): DU PONT
Requested Patent: ☐ [DE3012235](#)
Application Number: US19790025565 19790330
Priority Number(s): US19790025565 19790330
IPC Classification: C08K3/04; C08K3/30
EC Classification: [C08K3/00P5](#)
Equivalents: CA1139478, ☐ [FR2452511](#), ☐ [IT1140791](#), ☐ [JP55131024](#), ☐ [NL8001853](#)

Abstract

Poly(meta-phenylene isophthalamide) comprising encapsulated filler, a process for the preparation of these compositions by addition of the filler to the polymer solution before precipitation, and molded articles prepared from these materials characterized by increased strength at equal filler loadings

BEST AVAILABLE COPY

51

Int. Cl. 3:

C 08 L 77/10

19 **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

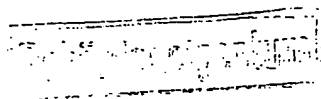
C 08 J 3/14

C 08 J 3/20

DEUTSCHES



PATENTAMT



DE 30 12 235 A 1

11

Offenlegungsschrift 30 12 235

21

Aktenzeichen:

P 30 12 235.1

22

Anmeldetag:

28. 3. 80

43

Offenlegungstag:

9. 10. 80

30

Unionspriorität:

32 33 31

30. 3. 79 V.St.v.Amerika 25565

54

Bezeichnung:

Poly-(m-phenylenisophthalamid)-Formmassen

71

Anmelder:

E.I. du Pont de Nemours and Co., Wilmington, Del. (V.St.A.)

74

Vertreter:

Abitz, W., Dr.-Ing.; Morf, D., Dr.; Gritschneider, M., Dipl.-Phys.;
Pat.-Anwälte, 8000 München

72

Erfinder:

Manwiller, Carl Harding, Wilmington, Del. (V.St.A.)

DE 30 12 235 A 1

DR.-ING. WALTER ABITZ
DR. DIETER F. MORF
DIPL.-PHYS. M. GRITSCHNEDER
Patentanwälte

3012235

München, 28. März 1980

Postanschrift / Postal Address
Postfach 860109, 8000 München 86

Plenzauerstraße 28
Telefon 98 3222
Telegramme: ChemIndus München
Telex: (O) 523992

AD 4986

P A T E N T A N S P R Ü C H E

1. Koaleszierbares und verdichtbares Pulver aus Poly-(m-phenylenisophthalamid) mit einer Dichte von etwa 1 bis 1,3 g/cm³, wenn es zu einem Vorformling gepresst ist, und einer Dichte im gesinterten Zustand von mindestens etwa 1,24 g/cm³, sowie etwa 1 bis 75 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, eines teilchenförmigen Zusatzstoffs, welcher während der Fällung des Poly-(m-phenylenisophthalamids) zugegen war.
2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der teilchenförmige Zusatzstoff etwa 12 bis 60 Gew.-% der Zusammensetzung ausmacht.
3. Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der teilchenförmige Zusatzstoff ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Metallen, Metalloxiden, Graphit, Molybdädisulfid, Polytetrafluoräthylen und Ton.
4. Zusammensetzung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Zusatzstoff im wesentlichen aus Graphit besteht.

5. Zusammensetzung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Zusatzstoff im wesentlichen aus Molybdändisulfid besteht.
6. Verfahren zur Herstellung eines koaleszierbaren und verdichtbaren Pulvers aus Poly-(m-phenylenisophthalamid) aus einer Lösung von etwa 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Lösung, an Poly-(m-phenylenisophthalamid) und einem Lösungsmittel aus der Gruppe bestehend aus Dimethylformamid und Dimethylacetamid, wobei man die Lösung in Kontakt mit Wasser zur Bildung einer Aufschlammung bringt, die Aufschlammung bewegt und danach die Aufschlammung filtriert, um feste Teilchen vom Poly-(m-phenylenisophthalamid) zu gewinnen, dadurch gekennzeichnet, dass man zur Lösung des Poly-(m-phenylenisophthalamids) etwa 1 bis 75 %, bezogen auf das kombinierte Gewicht des Poly-(m-phenylenisophthalamids) und des Zusatzstoffs, eines Zusatzstoffs gibt, bevor man die Lösung zur Fällung des Polymeren mit Wasser in Berührung bringt.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass man den Zusatzstoff auswählt aus der Gruppe bestehend aus Metallen, Metalloxiden, Graphit, Molybdändisulfid, Polytetrafluoräthylen und Ton.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Zusatzstoff im wesentlichen aus Graphit besteht.
9. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Zusatzstoff im wesentlichen aus Molybdändisulfid besteht.

10. Formartikel, im wesentlichen bestehend aus koaleszierten und verdichteten festen Teilchen von Poly-(m-phenylenisophthalamid) mit einer Dichte von mindestens $1,24 \text{ g/cm}^3$, hergestellt durch Pressen eines koaleszierbaren und verdichtbaren Pulvers, welches etwa 1 bis 75 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, eines teilchenförmigen Zusatzstoffs enthält, Anwenden eines Formdrucks von mindestens 689,5 bar (mindestens 10 000 psi) auf das Pulver, um einen Vorformling mit einer Dichte von mindestens etwa $1,3 \text{ g/cm}^3$ zu bilden, und Sintern des Vorformlings durch Erhitzen auf eine Temperatur von etwa 250 bis 350°C , um den Formartikel zu erzeugen, wobei der Zusatzstoff während der Fällung des Poly-(m-phenylenisophthalamids) zugegen war.

DR.-ING. WALTER ABITZ
DR. DIETER F. MORF
DIPL.-PHYS. M. GRITSCHNEDER

Patentanwälte

München, 28. März 1980

Postanschrift / Postal Address
Postfach 860109, 8000 München 86

Pienzenauerstraße 28
Telefon 983222
Telegramme: Chemindus München
Telex: (O) 523992

3012235

AD 4986

E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY,
Wilmington, Delaware, V.St.A.

Poly-(m-phenylenisophthalamid)-Formmassen

030041/0810

Poly-(m-phenylenisophthalamide) eignen sich für die verschiedensten technischen Zwecke. Aufgrund ihrer herausragenden Eigenschaften unter Beanspruchung und bei hohen Temperaturen eignen sich diese Polymeren für Buchsen, Dichtungen, elektrische Isolatoren, Kompressorschaufeln und -flügelräder, Kolben und Kolbenringe, Getriebe, Gewindeführungen, Nocken, Bremsverkleidungen und Kupplungsflächen. Diese Polymeren werden häufig in Form von koaleszierbaren Pulvern hergestellt. Die Pulver können nach Formmethoden zur gewünschten Endform verarbeitet werden oder zu Halbzeug, wie Strängen bzw. Stäben, Rohren oder Platten, welche maschinell zur gewünschten Endform verarbeitet werden können, geformt werden.

Es ist häufig zweckmässig, Poly-(m-phenylenisophthalamid)-Zusammensetzungen vor ihrer Verarbeitung in die endgültige oder gewünschte Form Füllstoffe einzuverleiben. Beispielsweise ergibt die Beimischung von Graphit zu einem für eine Lageroberfläche vorgesehenen Pulver einen Schmiereffekt, welcher die Verschleissmerkmale verbessert. Solche Zusätze wurden zuvor durch Vermischen mit dem koaleszierbaren Poly-(m-phenylenisophthalamid)-Pulver vor dessen Verarbeitung zu Halbzeug oder einem fertigen Formteil einverleibt. Der Einsatz solcher Zusätze war jedoch bisher mit einem übermässigen Verlust der mechanischen Festigkeit des fertigen Erzeugnisses verbunden. Es besteht daher Be-

darf an einem koaleszierbaren Poly-(m-phenylenisophthalamid)-Material, welches höhere Zusatzkonzentrationen als bisher möglich aufweist, ohne dass die physikalischen Eigenschaften des Formartikels leiden.

Gegenstand der Erfindung ist ein koaleszierbares Poly-(m-phenylenisophthalamid)-Pulver mit ungewöhnlich hohen Füllstoffkonzentrationen, ein Verfahren zur Herstellung solcher koaleszierbarer Pulver und daraus hergestellte Formartikel.

Speziell betrifft die Erfindung eine Zusammensetzung, welche im wesentlichen aus einem koaleszierbaren und verdichtbaren Pulver von Poly-(m-phenylenisophthalamid), welches eine Dichte von 1,0 bis 1,3 g/cm³, wenn es zu einem Vorformling gepresst ist, und eine Dichte im gesinterten Zustand von mindestens etwa 1,24 g/cm³ aufweist, und etwa 1 bis 75 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, eines teilchenförmigen Zusatzstoffs besteht, wobei der Zusatzstoff während der Fällung des Poly-(m-phenylenisophthalamids) zugegen war.

Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung eines koaleszierbaren und verdichtbaren Pulvers von Poly-(m-phenylenisophthalamid) aus einer Lösung von etwa 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Lösung, an Poly-(m-phenylenisophthalamid) in einem Lösungsmittel aus der Gruppe bestehend aus Dimethylformamid und Dimethylacetamid, wobei man die Lösung in Kontakt mit Wasser zur Bildung einer Aufschlammung bringt, die Aufschlammung bewegt und danach die Aufschlammung filtriert, um feste Teilchen von Poly-(m-phenylenisophthalamid) zu gewinnen, wel-

ches Verfahren dadurch gekennzeichnet ist, dass man zur Lösung des Poly-(m-phenylenisophthalamids) etwa 1 bis 75 %, bezogen auf das vereinigte Gewicht des Poly-(m-phenylenisophthalamids) und des Zusatzstoffs, eines teilchenförmigen Zusatzstoffs gibt, bevor man die Lösung zur Ausfällung des Polymeren mit Wasser in Berührung bringt.

Die Erfindung betrifft weiterhin einen Formgegenstand, der im wesentlichen aus koaleszierten und verdichteten festen Teilchen von Poly-(m-phenylenisophthalamid) mit einer Dichte von mindestens $1,24 \text{ g/cm}^3$ besteht und hergestellt wurde durch Pressen eines koaleszierbaren und verdichtbaren Pulvers der vorgenannten Art, indem man das Pulver einem Formdruck von mindestens 69 MPa (mindestens 10 000 psi) unterwirft, um einen Vorformling mit einer Dichte von mindestens etwa 1 g/cm^3 zu erzeugen, und den Vorformling durch Erhitzen auf eine Temperatur von etwa 250 bis 350°C sintert, um den Formgegenstand zu erzeugen.

Die Erfindung beruht auf der Feststellung, dass die Zugabe von modifizierenden Füllstoffen zu Poly-(m-phenylenisophthalamid) beträchtlich wirksamer ist, wenn man den Füllstoff einer Lösung des Polymeren vor der Ausfällung und Polymerpartikelbildung einverleibt.

Das Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäss verwendeten Poly-(m-phenylenisophthalamids) kann dem herkömmlichen Verfahren entsprechen, wie es beispielsweise in der US-PS 3 965 236 beschrieben ist; auf die genannte Patentschrift wird hier ausdrücklich Bezug genommen. Gemäss der Patentschrift werden

koaleszierbare Pulver von Poly-(m-phenylenisophthalamid) aus einer Lösung des Polymeren in einem Lösungsmittel (wie Dimethylacetamid) hergestellt, wobei die Lösung mit einem Fällmittel (wie Wasser) zur Bildung einer Aufschlammung des Polymeren vereinigt wird. Die Aufschlammung wird dann filtriert, gewaschen und getrocknet, wodurch man einen Filterkuchen erhält, welcher gemahlen und auf die gewünschte Teilchengrösse gesiebt wird.

Erfindungsgemäss wird der gewünschte teilchenförmige Zusatzstoff durch Zugabe zur Polymerlösung vor der Fällung einverleibt. Erfindungsgemäss können die verschiedensten Füllmaterialien oder Zusatzstoffe verwendet werden, beispielsweise feinverteilte Metalle, Metalloxide, Minerale, Schleifmaterialien, wie Siliciumcarbid oder Diamanten, Graphit, Glas, Molybdänsulfid, Kryolith, Bornitrid, Eisensulfid, Ton, Glimmer, Vermiculit, Kaolin, andere teilchenförmige Polymere, wie Polytetrafluoräthylen und Gemische von beliebigen der vorgenannten Materialien. Die Teilchengrösse des Zusatzstoffs ist kein kritisches Merkmal der Erfindung und variiert mit dem beabsichtigten Zweck des Zusatzstoffs.

Die Zusatzstoffe werden mit Hilfe einer beliebigen herkömmlichen Mischvorrichtung einverleibt, welche eine ausreichende Scherwirkung besitzt, um den Zusatzstoff gleichmässig innerhalb der gesamten Polymerlösung zu dispergieren. Gemäss einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird Wasser, das normale Fällmittel für das Polymere, der Polymerlösung vor dem Einmischen des Zusatzstoffs in geringeren Anteilen einverleibt als zur Ausfällung des Polymeren aus der Lösung erforderlich ist. Die genann-

ten Anteile hängen natürlich von der jeweiligen bestimmten Lösung ab, betragen jedoch im allgemeinen etwa 20 % oder weniger.

Die Füllstoffe werden in Anteilen von etwa 1 bis 75 % zugesetzt. Unterhalb 1 % erbringt der Füllstoff den gewünschten Effekt nur in geringem Masse, während Füllstoffanteile von mehr als 75 % dazu tendieren, die Qualität der fertigen Produkte gemäss der Erfindung zu vermindern. Vorzugsweise beträgt der Anteil des teilchenförmigen Zusatzstoffs etwa 12 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das kombinierte Gewicht des Polymeren und des Füllstoffs. Von den zahlreichen Füllstoffen, welche zur Herstellung der erfindungsgemässen Poly-(m-phenylenisophthalamid)-Pulver verwendet werden können, werden Metalle, Metalloxide, Graphit, Molybdändisulfid, Polytetrafluoräthylen und Ton bevorzugt. Graphit wird wegen seiner Schmierwirkung gegenüber den aus den koaleszierbaren Harzteilchen hergestellten fertigen Produkten besonders bevorzugt.

Nach der Zugabe des Füllstoffs wird die Poly-(m-phenylenisophthalamid)-Lösung mit dem Fällmittel kontaktiert, filtriert, gewaschen, getrocknet, gemahlen, wobei die bekannten Methoden zur Herstellung solcher Pulver angewandt werden. Meistens wird die Lösung zu Wasser gegeben. Als Alternative zur Zugabe der Polymerlösung zu Wasser oder einem anderen Nicht-Lösungsmittel für das Polymere kann man jedoch ein Fällmittel rasch unter Rühren zur Polymerlösung geben, oder einen Strom der Polymerlösung mit dem Füllstoff mit dem Fällmittelstrom unter starkem Bewegen gemeinsam mischen. Besonders gute Fliessmerkmale des gefällten Polymeren werden erzielt, wenn das Fällmit-

tel bei einer Temperatur von etwa 10 bis 30°C gehalten wird.

Die erfindungsgemässen teilchenförmigen koaleszierbaren Pulver unterscheiden sich deutlich von den herkömmlichen trockenen Mischungen aus Poly-(m-phenylenisophthalamid) und Füllstoff. Die erfindungsgemässen Pulver zeigen eine bisher nicht erreichbare Homogenität zwischen dem Polymeren und dem Füllstoff. Diese Homogenität ist auf die teilweise oder vollständige Einkapselung der Füllstoffteilchen durch das Polymer zurückzuführen, welche aus der gemeinsamen Fällung von Füllstoff und Polymerem resultiert. Diese Einkapselung erlaubt den Einbau beträchtlich höherer Anteile des Zusatzstoffs, ohne die Fähigkeit des Pulvers zur Koaleszenz und Verdichtung zu Formartikeln zu beeinträchtigen. Bei der trockenen Beimischung von Zusatzstoffen und insbesondere Graphit tendiert der Zusatzstoff zum Anhaften an der Oberfläche der Harzteilchen, wodurch die Koaleszenz beeinträchtigt wird und die physikalischen Eigenschaften der fertigen Formteile verschlechtert werden.

Ein weiterer Vorteil der erfindungsgemässen Zusammensetzungen gegenüber den bekannten Materialien ist die verbesserte Verarbeitbarkeit. Die erfindungsgemässen Teilchen sorgen für einen guten Pulverfluss und können leicht in automatischen Vorrichtungen verarbeitet werden. Der im Polymeren eingekapselte Zusatzstoff zeigt keinerlei Neigung, sich von den Polymerteilchen abzusondern, was eine bei trocken gemischten Zusatzstoffen häufig angetroffene Schwierigkeit darstellt.

Das Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemässen

Erzeugnisse gestattet eine erhöhte Produktivität aufgrund der effizienteren Ausnutzung von sowohl Rohmaterialien als auch Verarbeitungsvorrichtung. Füllstoffverluste durch Absonderung während der Verarbeitung und Anhaften von Füllstoffteilchen an den Mischvorrichtungen werden im wesentlichen eliminiert. Ausserdem wurde gefunden, dass aufgrund der Gegenwart des Zusatzstoffs in der Polymerlösung weniger Wasser für die Fällung der Harzteilchen erforderlich ist. Durch diese verminderte Menge an Verfahrensflüssigkeiten wird die Lösungsmittelrückgewinnung beschleunigt und wirtschaftlicher gemacht, wobei Einsparungen hinsichtlich der Rückführungskosten von bis zu 50 % erzielt werden. Weitere günstige Wirkungen werden durch die Eliminierung der Trockenmischvorrichtung erzielt.

Aus den erfindungsgemässen Polymerteilchen hergestellte Formartikel zeigen verbesserte physikalische Eigenschaften. Zu diesen gehören eine erhöhte Festigkeit bei vergleichbaren Graphitbeladungen. Ausserdem zeigen aus den erfindungsgemässen Zusammensetzungen hergestellte Formartikel eine herausragende Widerstandsfähigkeit gegenüber der Wasserabsorption, was ein ausserordentlich wichtiges Merkmal im Hinblick auf die Masshaltigkeit bzw. Dimensionsstabilität der Fertigteile darstellt.

Die Erfindung wird durch die nachstehenden Ausführungsbeispiele näher erläutert. In den Beispielen wird das Poly-(m-phenylenisophthalamid) nach den in der US-PS 3 287 324 beschriebenen Methoden hergestellt. Das Polymere wird anfänglich in Form einer Lösung mit der nominalen Konzentration von 19 % Polymerem und 9 % Calciumchlorid in N,N-Dimethylacetamid als Lösungsmittel erhalten.

ten. In den Beispielen wird diese Lösung als Grundharzlösung bezeichnet.

Vergleichsbeispiele A bis C

Die Grundharzlösung wird mit zusätzlichem Dimethylacetamid so verdünnt, dass die Polymerkonzentration auf 2,7 Gew.-% eingestellt wird. Zwei Ströme, nämlich die verdünnte Grundharzlösung und das als Fällmittel dienende Wasser, werden gleichzeitig in eine Turbulenzmischzone gepumpt, in der das Polymere ausfällt. Das Verhältnis der beiden Ströme ist so bemessen, dass die endgültige flüssige Phase 33 Gew.-% Dimethylacetamid enthält. Das Polymere wird durch Filtration und Freiwaschen von Dimethylacetamid gewonnen, indem man das Polymere mehrmals in Wasser aufschlämmt, bis der Dimethylacetamidgehalt weniger als 0,1 Gew.-% beträgt. Anschliessend wird das Polymere in einem Umluftofen bei 130°C über Nacht getrocknet. Das getrocknete Polymere wird dann zerkleinert und durch ein Sieb mit einer lichten Maschenweite von 500 µm (35 Mesh U.S. Bureau of Standards) gesiebt, wobei man ein Formharz erhält. Die Füllstoffe werden vor der Verarbeitung mit dem Formharz trocken vermisch. Typische Eigenschaften von drei Zusammensetzungen, welche nach den in der US-PS 3 925 323 beschriebenen Methoden gepresst wurden, sind aus Tabelle I ersichtlich. Die Vorformlinge werden mit einem Druck von 303 MPa (44 000 psi) verdichtet, über Nacht bei 240°C getrocknet, 30 Min. auf 300°C erhitzt und 1 1/2 Std. bei 300°C in einer Stickstoffatmosphäre gesintert.

TABELLE I*

Beispiel	Füllstoff Typ/Gew.-%	Zugfestigkeit (MPa/psi)	Dehnung (%)
A	keiner	121/17 500	4,8
B	Graphit/12	64,8/9400	2,9
C	PTFE**/12	64,1/9300	2,8

*Werte aus dem Vespel[®] Parts Bulletin E-06470,
E.I. du Pont de Nemours and Company, Inc.

**Polytetrafluoräthylen

B e i s p i e l e 1 bis 4

Suspensionen von Füllstoffteilchen in einer verdünnten Harzlösung werden hergestellt, indem man die Grundharzlösung mit Dimethylacetamid verdünnt und dann den Füllstoff einmischt. Man verdünnt die Grundharzlösung mit Dimethylacetamid und vermischt mit Graphit, um eine Lösung herzustellen, welche 2,7 Gew.-% Harz und eine solche Graphitmenge enthält, daß 12 % im Harzprodukt bereitgestellt werden. Man gibt die Suspension zu einer Fällmittellösung, welche mit geringer bis mittlerer Geschwindigkeit in einem Mischer gerührt wird, typischerweise mit einer Zugabegeschwindigkeit von etwa 15 ml/Min.. Das Produkt wird an einem Büchner-Trichter abfiltriert. Der lösungsmittelfeuchte Kuchen wird mit einem Zahnspatel (dental dam) aus Gummi abgequetscht, wonach man dreimal in einem Mischer mit Wasser rückaufschlämmt. Der abgequetschte Kuchen wird über Nacht bei 200°C in einem Vakuumofen getrocknet und dann in einem Mischer zu Prüfzwecken zerkleinert. Das Pulver wird gemäß ASTM E8 zu Zugprüfstäben geformt, indem man zuerst bei 414 MPa (60 000 psi) ver-

ichtet und dann 1,5 Std. bei 300°C in einer Stickstoffatmosphäre frei sintert.

Beispiele 5 bis 8

Das allgemeine Verfahren von Beispiel 1 bis 4 wird wiederholt, außer daß Dimethylacetamid der Fällmittellösung einverleibt wird.

Beispiele 9 bis 14

Das allgemeine Verfahren von Beispiel 1 bis 4 wird wiederholt, außer daß noch Wasser zur Verdünnung der Grundharzlösung verwendet wird.

Beispiele 15 bis 21

Verdünnte Grundharzlösung, welche suspendierte Füllstoffteilchen enthält, wird bei langsamer bis mittlerer Geschwindigkeit in einem Mischer gerührt und Wasser als Fällmittel wird rasch in der Art eines Einweichens (drenching manner) zugesetzt. Die Produktgewinnung und Prüfung werden wie in Beispiel 1 bis 4 vorgenommen.

Die Polymerlösungen, Fällmittellösungen und Eigenschaften der Formartikel für die Beispiele 1 bis 21 sind aus Tabelle II ersichtlich.

TABELLE IIPolymerlösungen

<u>Beispiel</u>	<u>Konzentration</u> <u>(Gew.-%)</u>	<u>Füllstoff/Gew.-%</u>	<u>Menge</u> <u>(ml)</u>
1	2,7	Graphit/12	200
2	2,7	PTFA/12	200
3	2,7	Graphit/30	250
4	2,7	MoS ₂ /60	250
5	2,7	Graphit/12	200
6	2,7	Graphit/30	250
7	2,7	Graphit/30	250
8	2,7	Graphit/12	250
9	2,7	PTFA/12	250
10	2,9	PTFA/12	250
11	2,9	PTFA/12	250
12	2,9	Graphit/30	250
13	2,9	Graphit/30	250
14	2,7	Graphit/60	250
15	2,7	Graphit/30	250
16	2,7	"Celite" * 545/30	250
17	2,7	MoS ₂ /50	300
18	2,7	MoS ₂ /40	300
19	2,7	MoS ₂ /30	300
20	2,7	Ton/30	250
21	2,7	Ton/50	250

* "Celite" ist eine Handelsbezeichnung der
Johns-Manville Corporation

TABELLE II (Fortsetzung):

<u>Fällmittellösungen</u>		
<u>Beispiel</u>	<u>Menge (ml)</u>	<u>Anfangstemperatur (°C)</u>
1	300	90
2	250	90
3	125	23
4	150	23
5	300 *	50
6	300 **	23
7	300 ***	23
8	300 ****	23
9	100	23
10	150	23
11	125	23
12	125	23
13	110	ca. 0
14	120	23
15	125	23
16	300	23
17	500	23
18	500	23
19	500	23
20	300	23
21	300	23

*84 % H₂O, 16 % Dimethylacetamid

**65 % H₂O, 35 % Dimethylacetamid

***60 % H₂O, 40 % Dimethylacetamid

****75 % H₂O, 25 % Dimethylacetamid

TABELLE II (Fortsetzung):Eigenschaften der Formteile

<u>Beispiel</u>	<u>Zugfestigkeit (MPa/psi)</u>	<u>Dehnung (%)</u>
1	117/16900	3,4
2	148/21500	5,6
3	95,8/13900	2,7
4	102/14800	2,0
5	121/17600	4,0
6	104/15100	2,9
7	108/15600	2,8
8	124/18000	4,0
9	125/19100	5,0
10	107/15500	4,3
11	92,4/13400	3,2
12	120/17400	3,6
13	122/17700	3,8
14	86,9/12600	1,5
15	99,3/14400	2,8
16	82,7/12000	3,1
17	100/14500	2,1
18	112/16300	2,8
19	119/17200	3,9
20	119/17200	3,1
21	80,0/11600	1,6

Beispiel 22

Grundharzlösung (293 kg, 133 lbs.) wird mit Dimethylacetamid (1653 kg, 750 lbs.) und Wasser (293 kg, 113 lbs.) so verdünnt, dass man eine verdünnte Polymerlösung mit einem Gehalt von 2,7 Gew.-% Polymerem erhält. In die verdünnte Polymerlösung wird Dixon's "Airspun"-Graphit (7,72 kg, 3,5 lbs.) eingemischt. Die verdünnte Polymerlösung und das als Fällmittel dienende Wasser werden gleichzeitig in eine Turbulenzmischzone eingepumpt, in welcher das Polymere ausfällt. Das Verhältnis der beiden Ströme wird so bemessen, dass die endgültige flüssige Phase 45 Gew.-% Dimethylacetamid enthält. Das Polymere wird gewonnen, indem man filtriert, praktisch frei von Dimethylacetamid wäscht, indem man das Polymere mehrmals in Wasser aufschlämmt, und dann in einem Umluftofen über Nacht bei 130°C trocknet. Das getrocknete Polymere wird zerkleinert und durch ein Sieb mit einer lichten Maschenweite von 500 µm (35 mesh, U.S. Bureau of Standards) gesiebt, wobei man ein Formharz erhält. Das Polymere wird zu einem Prüfstab gepresst und gemäss den Methoden von Beispiel 1 bis 4 getestet. Das gepresste Produkt, welches 12 Gew.-% Graphit enthält, hat eine Zugfestigkeit von 114 MPa (16 500 psi), eine Dehnung von 4,5 % und eine Dichte im gesinterten Zustand von 1,384 g/cm³.

Beispiel 23

Das allgemeine Verfahren von Beispiel 22 wird wiederholt, ausser dass man in die verdünnte Polymerlösung vor der Ausfällung des Produkts anstelle von Graphit Du Pont's DLX-6000-Fluorkohlenstoffharzpulver (7,72 kg,

3,5 lbs.) einmischt. Das Produkt, welches 12 Gew.-% Fluorkohlenstoffharz enthält, hat eine Zugfestigkeit von 94,5 MPa (13 700 psi), eine Dehnung von 3,2 % und eine Dichte im gesinterten Zustand von 1,377 g/cm³.

B e i s p i e l 25
und Vergleichsbeispiel D

In Beispiel 25 und im Vergleichsbeispiel D werden mehrere Vergleiche zwischen einer erfindungsgemässen Zusammensetzung, welche 30 % eingekapselten Graphit enthält, und einer herkömmlichen Zusammensetzung, welche 12 Gew.-% durch Trockenvermischen einverleibten Graphit enthält, vorgenommen. Proben jeder Zusammensetzung werden bei vier verschiedenen Verdichtungsdrücken für den Vorformprozess gepresst. Die genannten Drücke betragen:

- A) 103 MPa/15 000 psi
- B) 207 MPa/30 000 psi
- C) 310 MPa/45 000 psi
- D) 414 MPa/60 000 psi.

An die Vorformung schliesst sich ein Sinterzyklus von 1,5 Std. bei 300°C in einer Stickstoffatmosphäre an. Die erhaltenen Formteile werden getestet; die Testresultate sind aus Tabelle III ersichtlich.

TABELLE III

	Vorfor- mungs- druck	Vergleichs- beispiel D (12 % Graphit)	Beispiel 25 (30 % einge- kapselter Graphit)
Zugfestigkeit (MPa/psi)	A	37,9/5500	78,6/11400
	B	47,6/6900	88,9/12900
	C	58,7/8500	91,0/13200
	D	62,7/9100	86,1/12500
Dehnung (%)	A	1,5	1,9
	B	1,5	2,3
	C	1,9	2,1
	D	2,2	2,0
Dichte (g/cm ³)	A	1,315	1,471
	B	1,355	1,495
	C	1,375	1,496
	D	1,377	1,494
Schrumpfung (%)			
Breite	A	6,2	4,7
	B	3,4	2,4
	C	3,0	1,6
	D	2,8	1,4
Länge	A	7,3	5,4
	B	4,9	3,4
	C	4,2	2,8
	D	4,0	2,4

Die eingekapselten Zusammensetzungen der Erfindung zeigen überlegene Eigenschaften bei höherem Füllstoffanteil, und es erfolgt eine geringere Schwankung der Eigenschaften über den oberen Bereich der Verdichtungsdrücke.

Beispiel 26 und 27
und Vergleichsbeispiel E

In den Beispielen 26 und 27 werden die Mischungen aus Polymerem und Zusatzstoff der Beispiele 22 und 23 zur Prüfung der Wasserabsorption zu Scheiben geformt. Für das Vergleichsbeispiel E wird die Harzmischung des Vergleichsbeispiels B verwendet. Scheiben mit einem Durchmesser von 25,4 mm (1 in.) und einer Dicke von 6,25 mm (0,25 in.) werden gepresst und in Wasser von Raumtemperatur eingetaucht. Die Gewichtszunahme wird in den aus Tabelle IV ersichtlichen Intervallen gemessen. Die langsame Wasserabsorptionsgeschwindigkeit der erfindungsgemässen Pressteile trägt zur Masshaltigkeit von aus diesen Harzen erzeugten Teilen bei, wenn diese Luft mit unterschiedlichen Feuchtigkeitsgraden ausgesetzt werden.

TABELLE IV

Stunden	prozentuale Gewichtszunahme				
	24	336	1056	1656	2000
Vergleichsbeispiel E	1,90	6,81	9,32	10,12	10,41
Beispiel 26	0,22	0,92	1,73	2,25	2,50
Beispiel 27	0,18	0,78	1,47	1,90	2,12

B e i s p i e l 28

Grundharzlösung wird so mit Dimethylacetamid und Wasser verdünnt, dass eine Lösung erhalten wird, welche 2,7 % Polymeres und 15 % Wasser enthält. Zu dieser Lösung gibt man Graphit in einer solchen Menge, dass ein Graphitanteil von 12 Gew.-%, bezogen auf das Polymere, erzielt wird. Die erhaltene Suspension (250 ml) wird zu Wasser (140 ml) von Raumtemperatur, welches in einem Mischer mässig gerührt wird, gegeben. Das gewonnene Produkt, erhalten durch Filtration, Waschen mit Wasser und Trocknen bei 200°C, wird in einem Mischer zu einem freifliessenden Pulver geschnitten. Eine Volumenflusszeit von 62 Sek. wird gemessen, wenn man 5 cm³ Harz durch eine Öffnung fließen lässt, welche mit Standard-150-Schmirgelsand geeicht wurde (ASTM B213.48). Das Fließen wird auf 25 cm³-Volumen-Basis ausgedrückt. Zugfestigkeit und Dehnung dieser Zusammensetzung betragen 121 MPa/17 600 psi bzw. 5,8 %.

B e i s p i e l 29

Grundharzlösung wird so mit Methanol verdünnt, dass eine Lösung mit einem Polymergehalt von 2,7 % erhalten wird. Zu dieser Lösung gibt man Graphit in einer solchen Menge, dass 30 Gew.-%, bezogen auf das Polymere, erzielt werden. Diese Lösung (211 ml) gibt man während etwa 1 Min. zu Methanol (390 ml), welches in einem Mischer mässig gerührt wird. Die Dimethylacetamidkonzentration in der Flüssigkeit beträgt etwa 38 Gew.-%. Das Produkt wird durch Filtration, Waschen mit Methanol, Trocknen über Nacht bei 200°C in einem Vakuumofen und Schneiden in einem Mischer gewonnen. Die

Fliesszeit für das Pulver beträgt 135 Sek., seine scheinbare Dichte beträgt $0,17 \text{ g/cm}^3$, und die Zugfestigkeit und Dehnung in gepresster Form betragen 123 MPa/17 800 psi bzw. 4,3 %.

Beispiele 30 bis 32

Grundharzlösung wird mit Dimethylacetamid und Wasser so verdünnt, dass eine Lösung mit einem Polymergehalt von 2,7 % und einem Wassergehalt von 15 % erhalten wird. Zu dieser Lösung gibt man Graphit in einer solchen Menge, dass 30 Gew.-%, bezogen auf das Polymere, erzielt werden. Die erhaltene Suspension (250 ml) gibt man zu Wasser (200 ml), welches in einem Mischer mässig gerührt wird. Das als Fällmittel dienende Wasser wird in den Beispielen 30, 31 und 32 bei verschiedenen Anfangstemperaturen gehalten, wie aus Tabelle V ersichtlich ist. Bei diesen Versuchen beträgt die Konzentration des Dimethylacetamids im Filtrat 45 Gew.-%. Das Polymere wird gewonnen und getestet; die Resultate sind aus Tabelle V ersichtlich.

TABELLE V

Beispiel	Fallmitteltemperatur (°C)		Pulver- volumen- fluss (Sek.)	scheinbare Dichte des Pulvers (g/cm ³)	Zugfestigkeit (MPa/psi)	Dehnung (%)
	zu Beginn	am Ende				
30	10	32	67	0,35	41,4/6 000	0,9
31	20	40	75	0,27	79,3/11500	2,0
32	30	47	120	0,20	95,9/13900	2,5

ZUSAMMENFASSUNG

Die Erfindung betrifft Zusammensetzungen aus Poly-(m-phenylenisophthalamid), welche einen eingekapselten Füllstoff enthalten, ein Verfahren zur Herstellung dieser Zusammensetzungen durch Zugabe des Füllstoffs zur Polymerlösung vor der Fällung sowie aus diesen Materialien hergestellte Formartikel, welche sich durch eine erhöhte Festigkeit bei gleichen Füllstoffbeladungen auszeichnen.

Ende der Beschreibung

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.